

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication : 2 792 632

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 99 05153

51 Int Cl⁷ : C 07 C 15/08, C 07 C 7/11, 5/27

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 22.04.99.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 27.10.00 Bulletin 00/43.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE — FR.

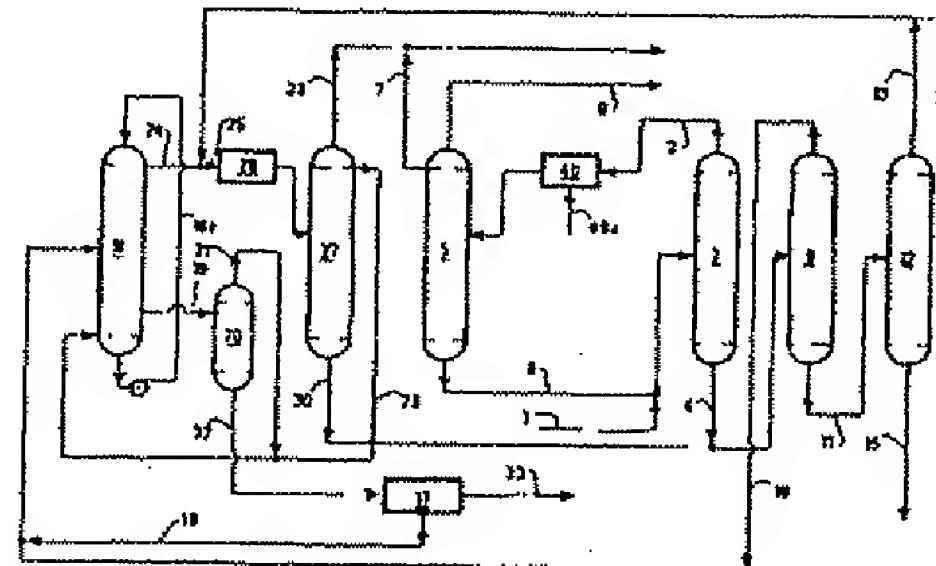
72 Inventeur(s) : MAGNE DRISCH JULIA, ALARIO FABIO, JOLY JEAN FRANCOIS, MINKKINEN ARI et MERLEN ELISABETH.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) :

54 PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE PARAXYLENE COMPRENANT UNE ÉTAPE D'ADSORPTION, UNE ÉTAPE D'ISOMÉRISATION EN PHASE LIQUIDE ET UNE ÉTAPE D'ISOMÉRISATION EN PHASE GAZEUSE AVEC UNE ZÉOLITHE DE TYPE EU0.

57 On décrit un procédé de production de paraxylène comprenant une étape d'adsorption (18) utilisant le toluène comme désorbeur en lit mobile simulé d'une charge dont l'éthylbenzène a été séparé par distillation (ligne 3) ou par adsorption, une étape d'isomérisation (26) sans hydrogène en phase liquide diluée avec du toluène du raffinat produit, une étape de distillation (27) du raffinat isomérisé pour récupérer le toluène (ligne 29) qui est recyclé. L'isomérate séparé est introduit dans une colonne de distillation (9) des xylènes puis recyclé, à l'adsorption. L'éthylbenzène séparé est isomérisé séparément en phase gazeuse avec de l'hydrogène à plus haute température et en présence d'un catalyseur comprenant une zéolithe de type structural EU0, est distillé (5, 2, 9), puis recyclé à la colonne d'adsorption (18). Le paraxylène pur est recueilli en tant qu'extrait (ligne 22) puis éventuellement purifié par cristallisation (17). Application à la synthèse d'acide téréphthalique.



L'invention concerne un procédé de production de paraxylène combinant une étape d'adsorption en lit mobile simulé d'une charge à 8 atomes de carbone aromatique et une étape d'isomérisation en phase liquide d'une fraction pauvre en paraxylène récupérée dudit lit. Elle s'applique particulièrement à la synthèse du paraxylène très pur pour produire un intermédiaire pétrochimique, l'acide téraphthalique.

La composition des charges aromatiques à 8 atomes de carbone varie largement selon leur origine. Généralement, la teneur en isomère para- et orthoxylène avoisine 50 %, de sorte qu'un seul procédé ne permet pas de maximiser la production de paraxylène. Il est alors nécessaire de combiner une étape d'adsorption de la charge sur un tamis zéolithique qui délivre une fraction très riche en paraxylène et une fraction pauvre en paraxylène et donc riche en ortho- et métaxylène suivie d'une étape d'isomérisation de cette fraction pauvre en paraxylène, comme cela est décrit dans le brevet (G.B. 1420796). Lors de cette étape d'isomérisation, le rapport d'isomères à l'équilibre est rétabli puisque les isomères désirables sont produits aux dépens d'isomères indésirables.

Or, compte tenu de la variété de produits introduits dans la zone d'isomérisation, les conditions de la réaction d'isomérisation ne peuvent pas être optimisées. Il s'en suit généralement des réactions secondaires de dismutation de l'éthylbenzène conduisant à la formation de benzène et d'hydrocarbures aromatiques lourds, et de dismutation des xylènes qui sont transformés en toluène et en aromatiques lourds, ce qui complique les séparations en aval et ce qui diminue la quantité d'isomères désirables pour la production de p-xylène et donc le rendement de produit final.

Un des objets de l'invention est de remédier aux inconvénients de l'art antérieur et donc d'optimiser les réactions d'isomérisation des isomères des xylènes, et de ce fait même, de diminuer les impuretés et d'augmenter le rendement de p-xylène produit.

Un autre objet est de combiner une étape d'adsorption utilisant en particulier le toluène comme désorbant avec une étape d'isomérisation des xylènes utilisant le toluène comme diluant et une étape séparée d'isomérisation de l'éthylbenzène.

Un autre objet est d'isomériser séparément l'éthylbenzène préalablement séparé.

On a constaté qu'en combinant une étape d'adsorption en lit mobile simulé et une étape d'isomérisation catalytique de la fraction pauvre en paraxylène recueillie contenant une quantité substantielle de toluène, et donc en phase liquide et en absence d'hydrogène, on observait de bons résultats et une mise en œuvre simplifiée. On réalisait de plus une économie substantielle d'équipements de distillation. Plus précisément, l'invention concerne un procédé de production de paraxylène à partir d'une charge d'hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone comprenant de l'orthoxylène, du métaxylène, du paraxylène et de l'éthylbenzène, dans lequel on enrichit la charge (1) d'hydrocarbures en éthylbenzène dans une zone (2)

d'enrichissement, on récupère une première fraction (3) contenant majoritairement de l'éthylbenzène, on isomérisé la première fraction dans une zone (40) d'isomérisation catalytique en phase vapeur en présence d'hydrogène avec un catalyseur, on récupère un isomérat, on distille l'isomérat dans une colonne dite de stabilisation (5) pour éliminer ses fractions légères et on recycle l'isomérat résiduel (8) de la colonne de stabilisation dans la zone (2) d'enrichissement, la zone d'enrichissement (2) délivrant une seconde fraction (4) que l'on distille dans une deuxième colonne de distillation (9), on récupère un distillat (10) contenant de l'ortho-, du méta-, du para-xylène et une quantité minime d'éthylbenzène, on recycle le dit distillat (10) dans au moins une colonne d'adsorption, on réalise une étape d'adsorption en lit mobile simulé d'une charge comportant ledit distillat (10) dans la colonne d'adsorption contenant un tamis zéolithique, en présence d'un désorbant, on récupère une première fraction riche en paraxylène et une seconde fraction pauvre en paraxylène contenant du désorbant, du métaxylène, de l'orthoxylène et de l'éthylbenzène en quantité au plus égale à 15 % poids hors désorbant, on réalise l'une ou l'autre des séquences suivantes :

15 - soit on isomérisé en phase liquide ladite seconde fraction dans une autre zone d'isomérisation catalytique (26), on distille l'isomérat dans une colonne de distillation (27), et on récupère un isomérat (30) sensiblement débarrassé du désorbant,

- soit on distille la seconde fraction dans une colonne (27) de distillation, on soutire latéralement (ligne 45) une fraction contenant du métaxylène et une quantité adéquate de désorbant, on isomérisé au moins en partie ladite fraction soutirée latéralement en phase liquide dans une autre zone d'isomérisation (26) catalytique, on introduit (ligne 37) la fraction isomérisée dans la même colonne (27) de distillation en dessous du point de soutirage latéral de ladite colonne, on recycle éventuellement une partie (47a) de la fraction soutirée entre le point de soutirage latéral et le point d'introduction de la fraction isomérisée pour réaliser un lavage et on récupère un isomérat (30) débarrassé du désorbant, et on recycle l'isomérat (30) débarrassé du désorbant dans la colonne d'adsorption,

- le procédé est caractérisé en ce que le catalyseur de la zone d'isomérisation en phase vapeur comporte une zéolithe de type structural EU0.

20 30 La zéolithe de type structural EU0 contenue dans le catalyseur, notamment la zéolithe EU1, la zéolithe ZSM50 ou la zéolithe TPZ-3 et leur procédé de fabrication sont décrits dans la littérature, par exemple le brevet EP-B-42226, US 4 640 829 ou EP-A-51318 et dans la demande de brevet FR 97/16458 incorporés comme références.

35 Le catalyseur sous forme de billes ou d'extrudés peut renfermer :

- de 1 à 90 %, de préférence de 3 à 60 % en poids d'au moins une zéolithe de type structural EU0 comprenant du silicium et au moins un élément T choisi dans le groupe formé par l'aluminium, le fer, le gallium et le bore, de préférence l'aluminium et le bore, dont le rapport atomique Si/T est compris entre 5 et 100, bornes incluses, de préférence compris entre 5 et 80, bornes incluses et de préférence encore entre 5 et 60, bornes incluses. La dite zéolithe est au moins en partie sous forme acide, c'est à dire sous forme hydrogène (H^+), la teneur en sodium étant telle que le rapport atomique Na/T est inférieur à 0,5, de préférence inférieur à 0,1, de manière encore plus préférée inférieur à 0,02,
- de 0,01 à 2 %, bornes incluses et de préférence de 0,05 à 1,0 %, bornes incluses en poids, d'au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, de préférence choisi dans le groupe formé par le platine et le palladium et de manière encore plus préférée le platine, ledit métal du groupe VIII étant déposé sur la zéolithe ou sur le liant, de préférence sélectivement sur le liant et présentant une dispersion mesurée par exemple par chimisorption par exemple par titration H_2-O_2 ou par exemple par chimisorption de monoxyde de carbone, comprise entre 50 et 100 %, bornes incluses, de préférence entre 60 et 100 %, bornes incluses et de manière encore préférée entre 70 et 100 %, bornes incluses. De plus, le coefficient de répartition macroscopique du(des)dit(s) métal(ux), obtenu à partir de son profil déterminé par microsonde de Castaing, ledit coefficient de répartition étant défini comme le rapport des concentrations dudit métal au cœur du grain par rapport au bord de ce même grain, est compris entre 0,7 et 1,3, bornes incluses, de préférence entre 0,8 et 1,2, bornes incluses,
- éventuellement de 0,01 à 2 %, bornes incluses et de préférence entre 0,05 et 1,0 %, bornes incluses en poids, d'au moins un métal du groupe formé par les groupes IIIA et IVA de la classification périodique des éléments, de préférence choisi dans le groupe formé par l'étain et l'indium,
- éventuellement du soufre dont la teneur est telle que le rapport du nombre d'atomes de soufre sur le nombre d'atomes de métal du groupe VIII déposés est compris entre 0,5 et 2, bornes incluses,
- le complément à 100 % en poids d'au moins un liant, de préférence de l'alumine. Le toluène peut être utilisé comme désorbant dans le procédé d'adsorption en lit mobile simulé. Il peut être ainsi le diluant requis pour l'isomérisation en phase liquide de la fraction provenant du lit mobile simulé qui contient essentiellement de l'ortho- et du métaxylène, et le toluène avec une quantité limitée d'éthylbenzène.

Selon une caractéristique de l'invention, la teneur en éthylbenzène de la seconde fraction pauvre en paraxylène peut atteindre, hors désorbant, au plus 10 % poids et de préférence 5 à 8 % poids.

On peut soutirer de la colonne de distillation traitant l'isoméral ou traitant la première fraction riche en paraxylène, une fraction consistant essentiellement en du désorbant que l'on recycle au moins en partie dans la colonne d'adsorption.

L'isomérisation en phase liquide peut être réalisée dans les conditions suivantes :

- Température inférieure à 300°C, de préférence comprise entre 200 et 260°C,
- Pression inférieure à 40 bar, de préférence comprise entre 20 et 30 bar,
- Rapport désorbant/charge d'isomérisation : inférieur à 15 % de préférence 10 à 12 % poids,
- catalyseur zéolitique : ZSM5 par exemple
- vitesse spatiale (V.V.H) inférieure à 10h^{-1} , de préférence comprise entre 2 et 4 h^{-1} .

En opérant ainsi en phase liquide diluée avec de préférence du toluène, à basse température sur tout catalyseur susceptible d'isomériser les hydrocarbures en phase liquide, on favorise la conversion en paraxylène et on évite les réactions de dismutation de l'éthylbenzène et des xylènes qui conduisent à la formation d'hydrocarbures lourds.

La charge d'hydrocarbures aromatiques pauvre en éthylbenzène qui est introduite dans la zone d'adsorption en lit mobile simulé peut provenir de ladite zone d'enrichissement qui est une distillation d'un mélange d'hydrocarbures ou une zone d'adsorption de ce mélange sur un lit d'adsorbant spécifique.

Selon une première variante, ladite charge comprend un résidu d'une première colonne de distillation, dans laquelle a été introduit le mélange d'éthylbenzène, de méta-, de para- et d'orthoxylène et qui est réglée de telle façon qu'au moins 75 % poids de l'éthylbenzène soit récupéré en tant que distillat.

Ce résidu peut être introduit dans une seconde colonne de distillation et on soutire un distillat contenant l'ortho-, le méta- et le paraxylène que l'on envoie dans la colonne d'adsorption et un second résidu qui contient des hydrocarbures lourds C₉+

On peut opérer la deuxième colonne de distillation de telle façon qu'elle délivre ledit résidu contenant de l'orthoxylène et les hydrocarbures les plus lourds, on distille ledit résidu dans une quatrième colonne de distillation (12) dite rerun, on soutire un distillat contenant de l'orthoxylène que l'on recycle dans la zone d'isomérisation en phase liquide.

Le distillat de la première colonne de distillation contenant l'éthylbenzène est isomérisé dans une zone d'isomérisation catalytique en phase vapeur en présence d'hydrogène et le

second isomérat obtenu est distillé dans une colonne dite de stabilisation pour éliminer ses fractions légères puis recyclé dans la première colonne de distillation.

On maximise ainsi la conversion en paraxylène.

L'isomérisation en phase vapeur dans la zone d'isomérisation peut être réalisée dans les 5 conditions suivantes :

- température supérieure à 300°C, de préférence 350 à 480°C,
- pression inférieure à 40 bar, de préférence 5 à 20 bar,
- vitesse horaire spatiale : inférieure à 10 h^{-1} , de préférence comprise entre 0,5 et 6 h^{-1} ,
- catalyseur contenant une zéolithe de type structural EUO,
- 10 • rapport H₂/hydrocarbures inférieur à 10, de préférence compris entre 3 et 6.

Puisque les xylènes sont absents de la charge d'isomérisation, la taille de l'unité d'isomérisation est petite et la conversion par passe d'éthylbenzène est élevée. Donc, le taux de recyclage est plus faible, le volume de charge global plus faible et le volume de catalyseur minimisé.

15 Par rapport à une isomérisation conventionnelle en phase vapeur de toute la fraction pauvre en paraxylène qui comprendrait un mélange d'éthylbenzène et de xylènes, le recyclage d'hydrogène sera faible, tous ces avantages conduisant à des économies substantielles.

Tous les catalyseurs susceptibles d'isomériser les hydrocarbures à 8 atomes de carbone conviennent à la présente invention. De préférence, on utilise un catalyseur contenant une 20 zéolithe de type structural EUO et au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments (Handbook of Chemistry and Physics, 45 ème édition, 1964- 1965) dans une proportion pondérale décrite ci-dessus. D'une façon préférée on utilise la zéolithe EU-1 et le platine comme métal du groupe VIII.

25 Selon cette variante, on isomérisé dans des conditions optimales la fraction enrichie en éthylbenzène et la quantité d'hydrogène introduite est ajustée en conséquence, peu importe qu'une quantité minime de xylènes soit présente dans la charge d'isomérisation. Les consommations d'hydrogène sont par conséquent réduites au minimum. L'utilisation d'un catalyseur contenant une zéolithe de type structurale EUO permet de diminuer notablement les 30 réactions secondaires parasites de disproportion, de transalkylation et de craquage qui conduisent à la formation de benzène, toluène, hydrocarbures lourds et paraffines et donc d'améliorer le rendement global par passe en paraxylène.

Par ailleurs, l'ensemble des isomérisations, l'une à basse température et en phase liquide 35 toluène travaillant sur les xylènes, l'autre à haute température en phase vapeur travaillant spécifiquement sur l'éthylbenzène, sont plus faciles à mettre en œuvre et plus sélectives.

Ainsi, tout concourt à une plus grande pureté et à un plus haut rendement en paraxylène.

L'effluent obtenu, après avoir été introduit dans une colonne de stabilisation pour le débarrasser des gaz légers est séparé par distillation en un distillat contenant du benzène et en un résidu comprenant des hydrocarbures plus lourds produits aussi par dismutation, qui peuvent être recyclés dans la première colonne de distillation recevant la charge.

5 Selon une deuxième variante du procédé favorisant en outre la production d'éthylbenzène pur, la charge d'adsorption en lit mobile simulé, comprend une fraction pauvre en éthylbenzène pouvant résulter d'une adsorption spécifique d'un mélange d'éthylbenzène, de méta-, de para- et d'orthoxylyne sur un adsorbant spécifique en présence d'un désorbant adéquat, adaptée à 10 séparer ladite fraction d'une autre fraction contenant au moins la majorité de l'éthylbenzène et de préférence sensiblement la totalité de l'éthylbenzène.

15 L'adsorption du mélange pour récupérer la majorité au moins de l'éthylbenzène peut être réalisée en lit mobile simulé, de préférence à contre-courant simulé, en présence d'un adsorbant zéolithique contenant au moins un élément choisi dans le groupe des éléments K, Rb, Cs, Ba, Ca et Sr et éventuellement de l'eau. Les conditions de cette adsorption particulière sont décrites par exemple dans les brevets US 5453560, 4613725, 4108915, 4079094 et 3943182.

20 Les conditions opératoires de la première colonne de distillation ou celles de l'adsorption spécifique du mélange d'hydrocarbures pour récupérer la majorité au moins de l'éthylbenzène seront en général telles qu'on récupère une fraction contenant au moins 85 % poids d'éthylbenzène et de préférence au moins 90 % poids, qui sera ensuite isomérisée en phase vapeur en présence d'hydrogène pour maximiser la production de paraxylène.

25 L'invention sera mieux comprise au vu des figures suivantes illustrant un mode de réalisation du procédé parmi lesquelles :

- 25 • la figure 1 montrant une combinaison d'une étape d'adsorption, d'une étape d'isomérisation en phase liquide et d'une étape de distillation de l'isomérat obtenu ; et
- la figure 2 représente une variante dans laquelle l'étape de distillation précède l'étape d'isomérisation en phase liquide.

30 Selon la figure 1, une charge 1 d'hydrocarbures aromatiques contenant de l'éthylbenzène, du paraxylène (P-X) du métaxylène (M-X) et de l'orthoxylyne (O-X) est introduite avec un effluent 8 d'isomérisation stabilisé décrit plus loin dans une colonne 2 de distillation. Cette colonne délivre un distillat par une ligne 3 contenant de l'éthylbenzène et 10 % poids par exemple de para- et méta-xylènes et un résidu par une ligne 4 contenant une mineure partie d'éthylbenzène et des xylènes (O-XM-X P-X). La ligne 4 reçoit de plus une ligne 30 contenant un isomérat distillé provenant d'un réacteur d'isomérisation 26 décrit plus loin. Le mélange formé 35 est introduit dans une colonne de distillation 9 (xylène splitter) délivrant un distillat par une

ligne 10, contenant le méta- et le para-xylène et un résidu par une ligne 11, contenant de l'orthoxylène.

Le résidu dans la ligne 11 est introduit dans une colonne 12 de distillation qui délivre un résidu par une ligne 15 contenant des hydrocarbures lourds (C₉+) notamment produits par les 5 deux étapes d'isomérisation. Un distillat contenant essentiellement l'orthoxylène est soutiré par une ligne 13 en tête de la colonne 12 et peut être recyclé à l'entrée de la première zone d'isomérisation 26, en phase liquide, ou bien récupéré en tant que produit pur par une ligne 14 si les colonnes de distillation sont réglées en conséquence.

Le distillat (ligne 10) de la colonne 9 est introduit à mi-hauteur par exemple d'une colonne 10 d'adsorption en lit mobile simulé 18, contenant un tamis zéolithique, Ba-X par exemple. Cette ligne 10 comprend peu d'éthylbenzène mais du paraxylène frais et converti dans les réacteurs d'isomérisation et du métaxylène frais et non converti dans ces réacteurs.

Cette colonne d'adsorption est désorbée par un désorbant, le toluène qui est introduit par exemple en fond de colonne par une ligne 29. Entre les deux points d'introduction de la charge 15 et du désorbant, un extrait est soutiré par une ligne 19 contenant du paraxylène pur et du désorbant. Celui-ci est séparé dans une colonne de distillation 20 et recyclé en tant que distillat par une ligne 21 dans la colonne d'adsorption 18.

Le paraxylène recueilli en tant que résidu par une ligne 22 peut être récupéré avec une pureté suffisante voisine par exemple de 99,8 % ou dans le cas contraire, purifié dans au moins une zone de cristallisation 17 à haute température, comme décrit dans le brevet de la demanderesse (EP-B-531191 incorporé comme référence). Le paraxylène récupéré par une ligne 23 présente alors une pureté supérieure à 99,9 % par exemple. Une liqueur mère provenant d'une étape de centrifugation subséquente à l'étape de cristallisation est recueillie par une ligne 16 et recyclée dans la ligne 10 de charge vers la colonne d'adsorption 18, opérant 20 à contre-courant simulé. Celle-ci délivre par ailleurs un raffinat (ligne 24) en amont du point d'introduction de la charge (l'amont étant défini par rapport à la circulation du courant liquide 18a circulant à partir de la boucle fermée de haut en bas dans la colonne). Ce raffinat 25 contenant du toluène, du métaxylène est mélangé avec le contenu de la ligne 13 riche en orthoxylène, et introduit dans le réacteur d'isomérisation 26 par une ligne 25. Cette ligne 30 contient avantageusement moins de 10 % poids d'éthylbenzène par rapport à la charge d'isomérisation et une quantité de toluène supérieure à 10 % poids. Le réacteur d'isomérisation 26 fonctionnant avec un lit fixe d'un catalyseur zéolithique ZSM5 par exemple 35 en phase liquide, en absence d'hydrogène à une vitesse spatiale de 3 h⁻¹, à 260°C par exemple et sous 30 bar, délivre un effluent d'isomérisation contenant du toluène comme diluant et enrichi en paraxylène. Cet effluent est introduit dans une colonne de distillation 27 (30 plateaux par exemple), d'où sont récupérés une fraction légère par une ligne 28, une

fraction toluène recyclée par une ligne 29 dans la colonne d'adsorption et un résidu contenant le raffinat isomérisé par une ligne 30. Ce résidu a une concentration en isomères de xylènes correspondant à celle de l'équilibre (24/20/56 % pour P.X./O.X/M.X) et une teneur en éthylbenzène voisine de 10 % en poids. Il est directement envoyé chaud dans la colonne 9 de distillation pour être fractionné avec le résidu de la colonne 2 de distillation de l'éthylbenzène.

Le distillat de la colonne 2 de distillation est ensuite envoyé par une ligne 3 dans le réacteur 40 d'isomérisation catalytique fonctionnant à une température voisine de 370-400°C (ligne 40a) et en phase vapeur. Pour économiser de l'énergie sur les coûts de distillation, on peut tolérer jusqu'à 10 % par exemple de xylènes dans le distillat et l'équivalent en éthylbenzène dans le résidu de la ligne 4.

L'isomérat obtenu enrichi en isomères ortho-méta- et paraxylène est stabilisé dans une colonne 5 dite de stabilisation, où sont séparés des gaz apportés par l'hydrogène d'appoint, du benzène et du toluène formés ou apportés par la charge (ligne 6), des hydrocarbures légers (ligne 7 connectée à la ligne 28) et un résidu de colonne (ligne 8). Celui-ci est mélangé avec la charge en amont de la colonne 2 de distillation de l'alimentation fraîche contenant de l'éthylbenzène.

Selon la figure 2 l'invention concerne une variante du procédé d'isomérisation intégrée en particulier pour les cas où la teneur en toluène du raffinat provenant de la colonne d'adsorption, même après dilution par le recyclage d'ortho-xylène (ligne 13), est supérieure à 20 % poids et/ou quand on désire la réduire à environ 10 à 12 % poids.

La description de cette figure 2 fait appel à des chiffres de références de la figure 1.

C'est ainsi que le raffinat (ligne 24) contenant du toluène et provenant de la colonne d'adsorption est introduit dans un ballon 32 de stockage dans lequel débouche aussi la ligne de recyclage 13 d'ortho-xylène provenant de la colonne de distillation 12. Le mélange en résultant (ligne 34) est envoyé par une pompe 35 au 15ème plateau de la colonne 27 de distillation du toluène qui en contient par exemple trente. La colonne opérée à une pression en tête de 5 bar absolus délivre un courant de toluène (ligne 29) au 6ème plateau. Un distillat de tête comprenant un reflux du toluène et des produits légers est au moins en partie condensé dans un condenseur 42. La majeure partie du condensat est renvoyée dans le plateau de tête de la colonne de distillation 27 par la ligne 44 de reflux raccordée à un ballon de séparation 43 d'où sont évacués en tête les gaz lorsqu'il y en a (ligne 46). Une mineure partie du condensat est soutirée de la ligne 44 par une ligne 28 et récupère les hydrocarbures légers. On évite ainsi une recirculation des hydrocarbures légers avec du toluène dans la colonne d'adsorption.

Dans la partie inférieure de la colonne de distillation 27, au 20ème plateau par exemple, on soutire latéralement par une ligne 45 une composition liquide comprenant 10 à 12 % de toluène et l'ortho- et le métaxylène qui devient la charge d'isomérisation en phase liquide à

200-260°C. Cette charge est pompée par une pompe 47 à la pression de réaction requise pour maintenir une phase liquide à la température appropriée. En général, cette pression est inférieure à 30 bar avec ce taux de toluène. Une partie de cette charge est recyclée juste sous le plateau de soutirage de ladite charge, en tant que fluide de lavage, par une ligne 47a.

5 La charge d'isomérisation est d'abord préchauffée dans un échangeur de chaleur 48 par l'effluent d'isomérisation puis par un four de préchauffage 49 à 200°C. Elle est ensuite introduite dans le réacteur d'isomérisation 26 qui contient un lit de catalyseur zéolitique ZSM-5. L'effluent réactionnel ou isomérat est refroidi dans l'échangeur thermique 48 et réintroduit juste deux ou trois plateaux sous le plateau de soutirage du courant 45 par une ligne 37 pour y 10 être fractionné et sous le plateau de reflux (ligne 47a). Un effluent d'isomérisation sensiblement débarrassé de toluène est recueilli comme résidu de distillation par la ligne 30 qui débouche à l'entrée de la colonne 9 de distillation des xylènes.

Le haut niveau de température de la ligne 37 minimise l'appoint de chaleur nécessaire au rebouillage en fond de colonne.

15 L'exemple suivant illustre l'invention. Il est réalisé selon la figure 1 mais sans cristallisation.

La charge d'hydrocarbures aromatiques a la composition suivante :

	Toluène	:	5,0
	Éthylbenzène	:	18,1
20	P-xylène	:	18,1
	M-xylène	:	36,1
	O-xylène	:	17,9
	C9+	:	4,7

• Séparation de l'éthylbenzène (colonne 2) :

25	Colonne	:	150-200 plateaux
	Taux de reflux	:	55:1 sur distillat
	Température en tête	:	140°C ; 1,1 bar
	Température en fond	:	175°C ; 2,3 bar
30	Teneur en éthylbenzène du distillat de la colonne	:	90 % mole et 10 % d'éthylbenzène dans le résidu (4) de colonne.

• Séparation des xylènes (colonne 9) :

35	Colonne	:	70 plateaux
	Taux de reflux	:	6-7:1 sur distillat
	Pression en tête	:	4 bar
	Température de condensation en tête	:	200°C
	Température en fond	:	235°C ; 5,5 bar

- Séparation de l'orthoxyliène (colonne 12) :

Colonne	:	30 plateaux
Température en tête	:	175°C ; 2 bar
Taux de reflux	:	3:1 sur le distillat
- 5 • Adsorption en lit mobile simulé à contre-courant

Tamis	:	Ba-X ; 5,5 % H ₂ O mesuré par la perte au feu (LOI) à 950°C
Température	:	170°C
Nombre de lits	:	24
- 10 Pression

Pression	:	5 bar
Rapport toluène/charge	:	1,6:1

Le paraxylène récupéré en tant qu'extrait présente une pureté de 99,8 % et un rendement de 95 %.
- 15 A la sortie de la colonne de distillation (27) de 30 plateaux opérant à 5 bar en tête selon la figure 2, qui a récupéré un recyclage d'orthoxyliène, la charge d'isomérisation soutirée au 20ème plateau a la composition suivante (% poids) :

Toluène	:	10,0	métaxylène	:	60,03
Ethylbenzène	:	4,14	Orthoxyliène	:	25,20
Paraxylène	:	0,18	C ₉₊	:	0,45
- 20 • Isomérisation en phase liquide

Pression	:	20 bar
Température	:	260°C
Zéolithe	:	ZSM5
Vitesse spatiale	:	3,0 h ⁻¹
- 25 L'effluent d'isomérisation a la composition suivante (% poids) :

Benzène et hydrocarbures légers	:	0,86
Toluène	:	10,00
Ethylbenzène	:	4,14
Paraxylène	:	19,06
- 30 Métaxylène

Métaxylène	:	46,54
Orthoxyliène	:	17,94
C ₉₊	:	1,46
- 35 Cet effluent est recyclé dans la même colonne de distillation (27) (fig. 2) 2 ou 3 plateaux en dessous du plateau de soutirage de la charge d'isomérisation (45). Une partie dudit soutirage est recyclée juste en dessous du plateau de soutirage de la charge d'isomérisation en tant que reflux. Le toluène est soutiré 5 plateaux environ au-dessous du plateau supérieur de la

colonne de distillation à une température de 190°C. L'isomérat est recyclé dans la colonne (9) de séparation des xylènes au 40ème plateau.

Le distillat (ligne 3) de la colonne (2) de distillation de l'éthylbenzène qui contient 10 % environ d'impuretés (para- et/ou métaxylène) est isomérisé dans le réacteur d'isomérisation en 5 phase vapeur dans les conditions suivantes :

Température : 385°C
Catalyseur : Pt / zéolithe EU-1 de rapport Si/Al = 18/11ant (alumine) (0,3%/10 %/89,7 %)
Vitesse spatiale : 3,5 h⁻¹
10 Rapport H₂/hydrocarbures : 4:1
Pression : 9 bar

L'effluent d'isomérisation a la composition suivante (% poids) :

Benzène et hydrocarbures légers	:	0,75
Toluène	:	0,25
15 Ethylbenzène	:	21,45
Paraxylène	:	18,90
Métaxylène	:	39,04
Orthoxylène	:	19,06
C ₉ +	:	0,55

20

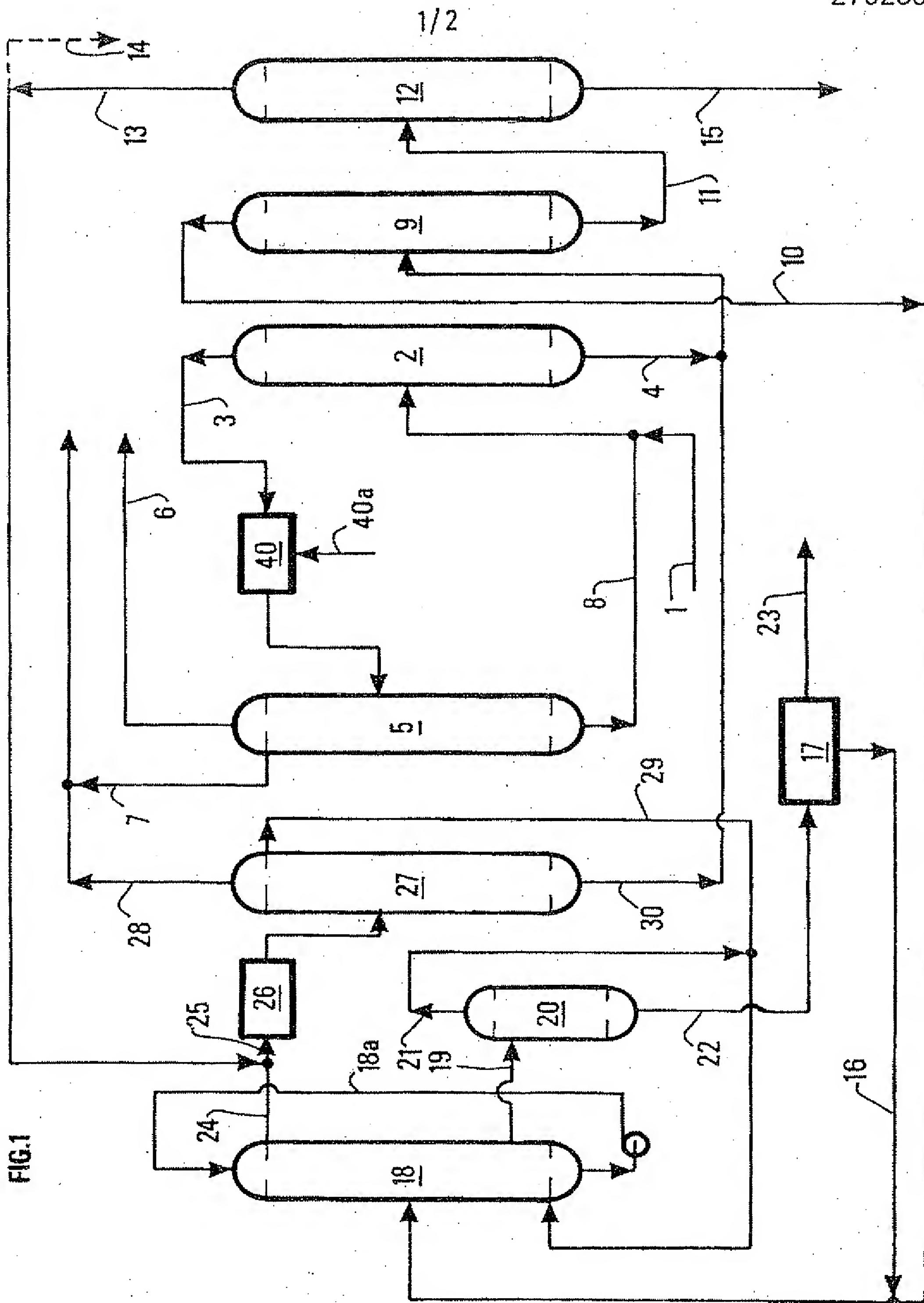
On a comparé les avantages du procédé selon l'invention par rapport à ceux d'un procédé conventionnel comprenant une distillation (xylène splitter) en amont d'une adsorption en lit mobile simulé et une isomérisation en présence d'hydrogène et en phase vapeur du raffinat 25 obtenu. On a calculé que pour les mêmes performances (pureté et rendement) et pour un même investissement bien que le dispositif selon l'invention comporte un plus grand nombre d'équipements, les principaux avantages concernent les consommations réduites d'utilités de catalyseur et d'hydrogène. Par exemple, on observe une réduction d'au moins 20 % de la consommation de combustible de chauffage et d'environ 60 % de la consommation de 30 puissance électrique au niveau des pompes, compresseurs et échangeurs à l'air. De plus, la consommation en hydrogène pour l'isomérisation peut ne représenter que 20 à 30 % de la quantité d'hydrogène nécessaire selon le procédé conventionnel.

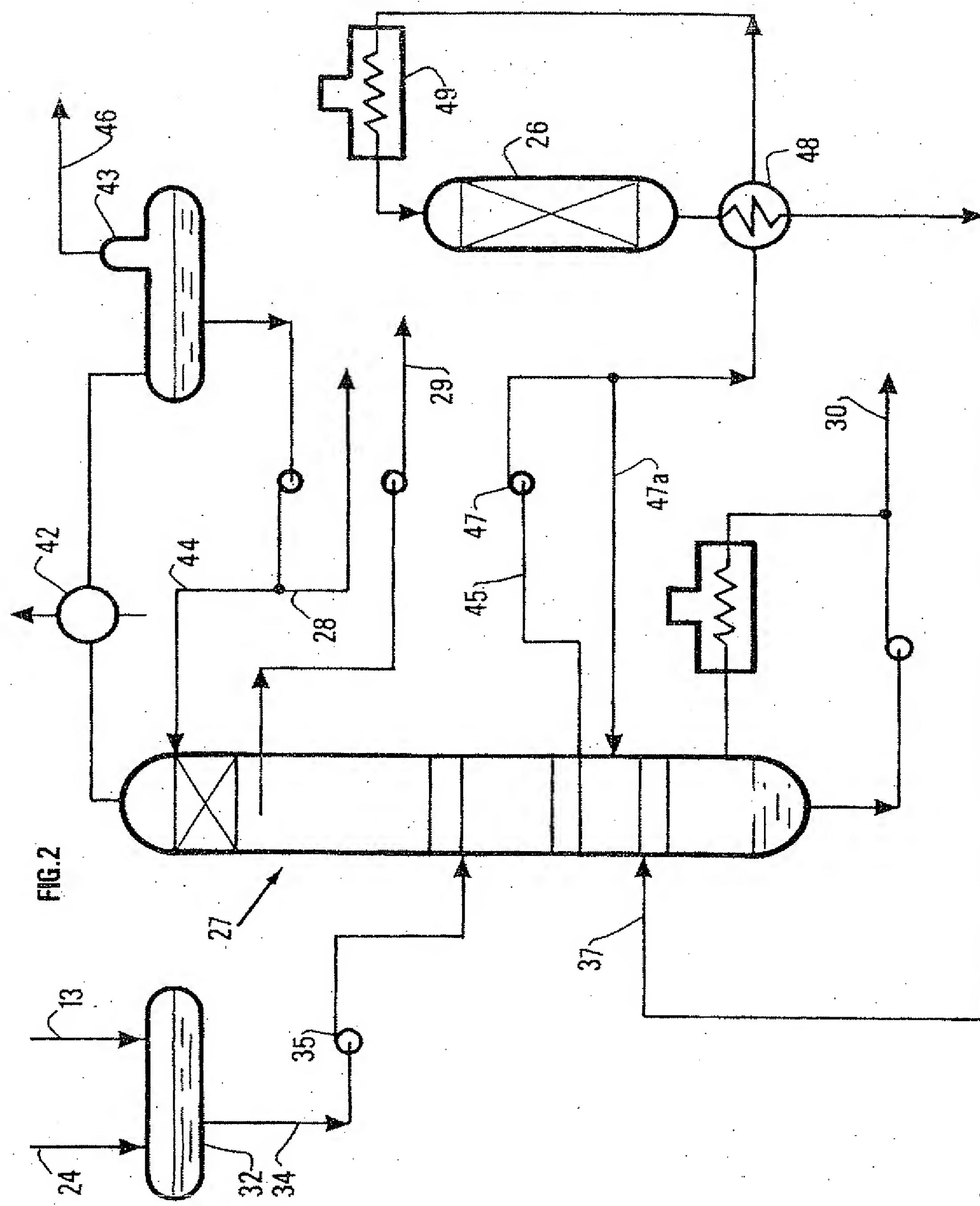
Revendications

1. Procédé de production de paraxylène à partir d'une charge d'hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone, comprenant de l'orthoxylyène, du métaxylyène, du paraxylène et de l'éthylbenzène, dans lequel on enrichit la charge (1) d'hydrocarbures en éthylbenzène dans une zone (2) d'enrichissement, on récupère une première fraction (3) contenant majoritairement de l'éthylbenzène, on isomérisé la première fraction dans une zone (40) d'isomérisation catalytique en phase vapeur en présence d'hydrogène avec un catalyseur, on récupère un isomérat, on distille l'isomérat dans une colonne dite de stabilisation (5) pour éliminer ses fractions légères et on recycle l'isomérat résiduel (8) de la colonne de stabilisation dans la zone (2) d'enrichissement, la zone d'enrichissement (2) délivrant une seconde fraction (4) que l'on distille dans une deuxième colonne de distillation (9), on récupère un distillat (10) contenant de l'ortho-, du méta-, du para-xylène et une quantité minime d'éthylbenzène, on recycle le dit distillat (10) dans au moins une colonne d'adsorption, on réalise une étape d'adsorption en lit mobile simulé d'une charge comportant ledit distillat (10) dans la colonne d'adsorption contenant un tamis zéolitique, en présence d'un désorbant, on récupère une première fraction riche en paraxylène et une seconde fraction pauvre en paraxylène contenant du désorbant, du métaxylyène, de l'orthoxylyène et de l'éthylbenzène en quantité au plus égale à 15 % poids hors désorbant, on réalise l'une ou l'autre des séquences suivantes :
 - soit on isomérisé en phase liquide ladite seconde fraction dans une autre zone d'isomérisation catalytique (26), on distille l'isomérat dans une colonne de distillation (27), et on récupère un isomérat (30) sensiblement débarrassé du désorbant,
 - soit on distille la seconde fraction dans une colonne (27) de distillation, on soutire latéralement (ligne 45) une fraction contenant du métaxylyène et une quantité adéquate de désorbant, on isomérisé au moins en partie ladite fraction soutirée latéralement en phase liquide dans une autre zone d'isomérisation (26) catalytique, on introduit (ligne 37) la fraction isomérisée dans la même colonne (27) de distillation en dessous du point de soutirage latéral de ladite colonne, on recycle éventuellement une partie (47a) de la fraction soutirée entre le point de soutirage latéral et le point d'introduction de la fraction isomérisée pour réaliser un lavage et on récupère un isomérat (30) débarrassé du désorbant, et on recycle l'isomérat (30) débarrassé du désorbant dans la colonne d'adsorption;
 - le procédé est caractérisé en ce que le catalyseur de la zone d'isomérisation en phase vapeur comporte une zéolithe de type structural EU0.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la teneur en éthylbenzène de la seconde fraction pauvre en paraxylène atteint hors désorbant au plus 10 % poids et de préférence 5 à 8 % poids.
5
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel on soutire de la colonne de distillation (27) une fraction constatant essentiellement en du désorbant que l'on recycle au moins en partie dans la colonne d'adsorption.
- 10 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel l'isomérisation en phase liquide dans la première zone d'isomérisation est réalisée dans les conditions suivantes :
 - Température inférieure à 300°C, de préférence comprise entre 200 et 260°C,
 - Pression inférieure à 40 bar, de préférence comprise entre 20 et 30 bar,
 - Rapport désorbant/charge d'isomérisation : inférieur à 15 % de préférence 10 à 15
 - 12 % poids,
 - Catalyseur zéolithique : ZSM5;
 - Vitesse spatiale (V.V.H) inférieure à 10h^{-1} , de préférence comprise entre 2 et 4 h^{-1} .
- 20 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'isomérisation en phase gazeuse dans la zone d'isomérisation en phase vapeur est réalisée dans les conditions suivantes :
 - température supérieure à 300°C, de préférence 350 à 480°C,
 - pression inférieure à 40 bar, de préférence 5 à 20 bar,
 - vitesse horaire spatiale : inférieure à 10 h^{-1} , de préférence comprise entre 0,5 et 6 h^{-1}
 - 25 1
 - catalyseur contenant une zéolithe de type structural EU0 et au moins un métal du groupe VIII,
 - rapport $\text{H}_2/\text{hydrocarbures}$ inférieur à 10, de préférence compris entre 3 et 6.
- 30 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la zone d'enrichissement (2) est une première colonne de distillation (2) dans laquelle on a introduit un mélange d'éthylbenzène, de méta-, de para- et d'orthoxyliène et qui est réglée de telle façon qu'au moins 75 % poids de l'éthylbenzène et de préférence au moins 85 % soit récupéré en tant que distillat.
35

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la zone d'enrichissement est une zone d'adsorption spécifique d'un mélange d'éthylbenzène, de méta-, de para- et d'orthoxyliène sur un adsorbant spécifique en présence d'un désorbat adéquat, adaptée à séparer ladite charge en la première fraction contenant au moins la majorité de l'éthylbenzène et de préférence sensiblement la totalité de l'éthylbenzène et en ladite seconde fraction.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel on opère la deuxième colonne de distillation (9) de telle façon qu'elle délivre un résidu contenant de l'orthoxyliène et les hydrocarbures les plus lourds, on distille ledit résidu dans une quatrième colonne de distillation (12) dite rerun, on soutire un distillat contenant de l'orthoxyliène que l'on recycle dans la zone d'isomérisation en phase liquide.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le catalyseur comporte la zéolithe de type structural EU0 et au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments dans une proportion pondérale de 0,01 à 2 % par rapport au catalyseur.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le catalyseur contient une zéolithe EU1 comprenant du platine.





REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

2792632

N° d'enregistrement
national

FA 573122
FR 9905153

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	FR 2 768 724 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 26 mars 1999 (1999-03-26) * page 6 - page 11 *	1
X	* revendications; figures *	2-8
D, Y	EP 0 051 318 A (TEIJIN PETROCHEM IND) 12 mai 1982 (1982-05-12) * page 17 - page 18 *	1
L	EP 0 923 987 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 23 juin 1999 (1999-06-23) * revendications *	10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
20 décembre 1999		Van Geyt, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général		
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention		
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.		
D : cité dans la demande		
L : cité pour d'autres raisons		
& : membre de la même famille, document correspondant		